

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : 08-267679****(43)Date of publication of application : 15.10.1996****(51)Int.Cl.**

B32B 27/32
B29C 47/06
B29C 61/06
// C08L 23/06
B29K 23:00
B29K105:02
B29L 9:00

(21)Application number : 07-093180**(71)Applicant : KOHJIN CO LTD****(22)Date of filing : 28.03.1995**

**(72)Inventor : MORITA SHUICHI
ISOZAKI HIDEO
HOTTA FUMIO
SUEOKA KOJI
OYAMA TOSHIKATSU**

(54) COEXTRUDED HEAT-SHRINKABLE POLYETHYLENE FILM**(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide a coextruded heat-shrinkable polyethylene film with shock resistance and high tensile elastic modulus.

CONSTITUTION: Biaxial orientation is carried out for a mean layer consisting of 50-90wt.% straight chain low density polyethylene (A) of $d=0.900-0.930\text{g/cm}^3$, $MI=0.3-5.0\text{g/min}$, and 10-50wt.% cyclic olefin resin (B) being ethylene cyclic olefine randam copolymer consisting of ethylene cyclic olefin copolymer and having $T_g150^\circ\text{C}$, and a coextrusion film made up of an innermost and outermost layer consisting of a composition having as a main ingredient straight chain low density polyethylene (C) of $d=0.900-0.930\text{g/cm}^3$, $MI=0.5-0.3\text{g/10min}$. Under these conditions, a film can be obtained having 4000kg/cm^2 tensile elastic modulus and 6kg.cm or more shock strength. In addition, by executing electron beam cross-linking of $1-10\text{Mrad}$ dosage, a film can be manufactured with good heat resistance and wrapping finish.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS**[Claim(s)]**

[Claim 1]In density, $0.900\text{--}0.930\text{g/cm}^3$ and a melt index $0.3\text{--}5.0\text{g}/50$ to 90 weight % of straight-chain-shape low density polyethylene for 10 minutes (A), It is an ethylene-annular olefin random copolymer which consists of a copolymer of ethylene and cyclic olefin, Glass transition temperature contains a layer which consists of 10 to 50 weight % of cyclic olefin system resin (B) which is not less than 50 **, . Make into an innermost layer and the outermost layer a layer which consists of a constituent in which density considers it as $0.900\text{--}0.930\text{g/cm}^3$, and a melt index uses $0.5\text{--}3.0\text{g}/\text{straight-chain-shape low density polyethylene for 10 minutes}$ (C) as the main ingredients. A polyethylene system heat contraction nature co-extrusion film whose modulus of elasticity in tension is more than 4000 kg/cm^2 .

[Claim 2]A polyethylene system heat contraction nature co-extrusion film which carried out electron beam bridge construction of the polyethylene system heat contraction nature co-extrusion film according to claim 1 with a dose of 1 – 10Mrad.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the polyethylene system heat contraction nature co-extrusion film excellent in high-speed packaging machine aptitude in more detail about a polyethylene system heat contraction nature co-extrusion film.

[0002]

[Description of the Prior Art]Although a polyvinyl chloride system film, a polyethylene system film, a polypropylene system film, etc. are conventionally known as heat contraction nature wrapping, Polyolefin system heat contraction nature films, such as polyethylene and polypropylene, are fond in respect of the ease of the disposal treatment after a low price and use, etc., and it is used. Especially, a polyethylene system heat contraction nature film attracts attention in respect of shock resistance and heat sealing strength being excellent etc., and use in many fields is expected.

[0003]

[Problem to be solved by the invention]However, when packing with an automatic packer by using a polyethylene system heat contraction nature film as wrapping, and package speed is comparatively slow, can pack, but. In the recent years which package speed has accelerated remarkably, the run trouble which was not generated conventionally and the heat-sealing trouble by gap of a cut pitch may occur. High-speed packaging machine aptitude is connected with the size of the waist of a film, and the waist of a film is expressed considering the modulus of elasticity in tension of the film as an index. It is thought that it is generated weakly [the waist of a wrapping film] that is, since gap of the run trouble at the time of a high-speed package and a cut pitch has the low modulus of elasticity in tension of a wrapping film. Therefore, supply of the high wrapping of a modulus of elasticity in tension which has the shock resistance which was excellent in the polyethylene system heat contraction nature film, and fitted the high-speed package is called for.

[0004]One side, JP,H2-196832,A, and JP,H5-262899,A has disclosed the heat contraction nature film using cyclic olefin system resin. However, the heat contraction nature film indicated to JP,H2-196832,A, Although a high elastic modulus is shown, the heat contraction nature film which is extremely inferior to a polyethylene system heat contraction nature film in respect of shock resistance, and is indicated to JP,H5-262899,A, The modulus of elasticity in tension with a glass transition temperature of cyclic olefin system resin high harder [which is 30 ** or less] is not obtained, but is inferior to high-speed packaging machine aptitude.

[0005]

[Means for solving problem]This invention persons reach this invention, as a result of inquiring wholeheartedly in quest of the heat contraction nature film which canceled the aforementioned fault. Namely, this invention is a characterized by comprising the following ethylene-annular olefin random copolymer, Glass transition temperature contains the layer which consists of 10 to 50 weight % of cyclic olefin system resin (B) which is not less than 50 **, . Make into an innermost layer and the outermost layer the layer which consists of a constituent in which density considers it as 0.900-0.930g/cm³, and a melt index uses 0.5-3.0g/straight-chain-shape low density polyethylene for 10 minutes (C) as the main ingredients. What provides the polyethylene system heat contraction nature co-extrusion film which carried out electron beam bridge construction of the polyethylene system heat contraction nature co-extrusion film whose

modulus of elasticity in tension is more than 4000 kg/cm^2 , and this film with the dose of 1 – 10Mrad.

density — $0.900\text{--}0.930 \text{ g/cm}^3$ and a melt index — $0.3\text{--}5.0 \text{ g/50}$ to 90 weight % of straight-chain-shape low density polyethylene for 10 minutes (A).

The copolymer of ethylene and cyclic olefin.

[0006] Hereafter, this invention is explained in detail. The straight-chain-shape low density polyethylene (A) used for this invention, That in which a melt index has $0.3\text{--}5.0 \text{ g/the weighted solidity for 10 minutes by } 0.900\text{--}0.930 \text{ g/cm}^3$ in the density at 25 ** is used, That in which density has $0.910\text{--}0.925 \text{ g/cm}^3$, and a melt index has $0.5\text{--}3.0 \text{ g/the weighted solidity for 10 minutes more preferably}$ is used. Since a modulus of elasticity in tension falls, the thing of less than 0.900 g/cm^3 is not preferred [density] undesirably, since low-temperature shrinkage characteristics are insufficient, if density exceeds 0.930 g/cm^3 . Since the stability in a stretching process will worsen if 5.0 g/10 minutes are exceeded undesirably, since a melt index increases [the motor load at the time of melting extrusion], $0.3 \text{ g/the thing for less than 10 minutes}$ is not preferred. It is preferred that it is one sort chosen from the group which comprises butene-1, the pentene 1, the hexene- 1, the heptene- 1, the octene- 1, and 4-methylpentene- 1 as alpha olefin by which copolymerization is carried out to the ethylene of straight-chain-shape low density polyethylene, or two sorts or more.

[0007] The cyclic olefin system resin (B) used by this invention is an ethylene-annular olefin random copolymer which consists of a copolymer of ethylene and cyclic olefin, and that not less than 50 ** of whose glass transition temperature is not less than 70 ** preferably is used. Since a high modulus of elasticity in tension is not obtained as glass transition temperature is less than 50 **, it is not desirable.

[0008] The cyclic olefin system resin (B) used by this invention, Usually, the constitutional unit derived from ethylene can be used, 52–90–mol%, it is% of the amount of 55–80 mol preferably, and 10–48–mol % and the publicly known thing preferably contained in% of the amount of 20–45 mol can use the constitutional unit derived from cyclic olefin. As cyclic olefin used, for example A bicyclo[2.2.1]hept 2-ene derivative, A tetracyclo [4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-dodecen derivative, Hexacyclo [6.6.1.1^{3.5}.1^{10.13}.0^{2.7}.0^{9.14}]-4-heptadecene derivative, An octacyclo [8.8.0.1^{2.9}.1^{4.7}.1^{11.18}.1^{13.16}.0^{3.8}.0^{12.17}]-5-docosene derivative, A pentacyclo [6.6.1.1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.14}]-4-hexa decene derivative, A heptacyclo 5-eicosen derivative, a heptacyclo 5-strange eicosen derivative, Tricyclo [4.3.0.1^{2.5}] A-3-decene derivative and tricyclo [4.3.0.1^{2.5}]-3-undecene derivative, A pentacyclo [6.5.1.1^{3.5}.0^{2.7}.0^{9.13}]-4-pentadecene derivative, a pentacyclo pentadecadiene derivative, and pentacyclo [7.4.0.1^{2.5}.1^{9.12}.0^{8.13}]-3-pentadecene derivative, Pentacyclo [8.7.0.1.3.6.1^{10.17}.1^{12.15}.0^{2.7}.0^{11.15}]-4-eicosen derivative, Nonacyclo [10.9.1.1^{4.7}.1^{13.20}.1^{15.18}.0^{3.8}.0^{2.10}.0^{12.21}.0^{14.19}]-5-pentacosene derivative, Pentacyclo [8.4.0.1^{2.3}.1^{9.12}.0^{8.13}]-3-hexa decene derivative, A pentacyclo [8.8.0.1^{4.7}.1^{11.18}.1^{13.15}.0^{3.8}.0^{12.17}]-5-strange eicosen derivative, Nonacyclo [10.10.1.1^{5.8}.1^{14.21}.1^{15.19}.0^{2.11}.0^{4.9}.0^{13.22}.0^{15.20}]-5-hexacosene derivative, A 1,4-methano 1,4,4 a,9a-tetrahydro fluorene derivative, the 1,4-methano 1, 4, 4a, 5, and 10, a 10a – hexahydroanthracene derivative, cyclopentadiene-acenaphthylene adduct, etc. can be illustrated. Cyclic olefin system resin, for example JP,S60-168708,A, JP,S61-120816,A, JP,S61-115912,A, It can manufacture by the method indicated to JP,S61-115916,A, JP,S61-271308,A, JP,S61-272216,A, JP,S62-252406,A, JP,S62-252407,A, etc.

[0009] The mixed amount of the straight-chain-shape low density polyethylene (A) used as one ingredient of an intermediate layer in this invention, The mixed amount of the cyclic olefin system resin (B) which is 60 to 80 weight % still more preferably, and is preferably used as another ingredient 55 to 85weight % 50 to 90weight % is 40 to 20 weight % still more preferably 45 to 15weight % preferably 50 to 10weight %. Since a modulus of elasticity in tension will fall if the mixed amount of straight-chain-shape low density polyethylene (A) exceeds 90 weight % undesirably, since transparency, glossiness, and shock resistance fall [less than 50 weight %], it is not desirable.

[0010] Other resin, for example, high pressure produced polyethylene, an ethylene-vinylacetate

copolymer, an ionomer, a propylene-butene copolymer, etc. can be mixed and used for an intermediate layer in the range which does not interfere with the purpose of this invention.

[0011]In this invention, the number of intermediate layers does not necessarily need to be one, they are carrying out if needed more than two-layer, for example, the purpose of improving GASUBARIA nature, and can make the layer which consists of high resin of GASUBARIA nature an one more layer intermediate layer. The high target modulus of elasticity in tension is not obtained as an intermediate layer's thickness needs to be not less than 30% of the whole and is less than 30%.

[0012]The straight-chain-shape low density polyethylene (C) used for the innermost layer and the outermost layer of this invention, That in which density has $0.900\text{--}0.930\text{g/cm}^3$ and a melt index has $0.5\text{--}3.0\text{g/the weighted solidity for 10 minutes}$ is used, That in which density has $0.910\text{--}0.925\text{g/cm}^3$, and a melt index has $0.8\text{--}2.0\text{g/the weighted solidity for 10 minutes}$ more preferably is used. Since transparency and glossiness will fall if 0.930 g/cm^3 is exceeded undesirably, since density falls [the thing of less than 0.900 g/cm^3 / slide nature], it is not desirable. Since heat sealing strength will fall if 3.0g/10 minutes are exceeded undesirably, since a melt index falls [transparency and glossiness], $0.5\text{g/the thing for less than 10 minutes}$ is not preferred. Straight-chain-shape low density polyethylene (C) may be the same as the straight-chain-shape low density polyethylene (A) used for an intermediate layer.

[0013]As for the thickness of the innermost layer which comprises straight-chain-shape low density polyethylene (C), and the outermost layer, it is preferred that it is at least 1 micrometers or more, respectively, and also is not less than 2 micrometers. Since transparency, glossiness, and heat sealing strength fall that the thickness of an innermost layer and the outermost layer is less than 1 micrometer, it is not desirable.

[0014]It is a range which does not interfere with the purpose of this invention in an innermost layer and the outermost layer, and an ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-alpha olefin copolymer, a propylene-butene copolymer, an ionomer, polybutene, etc. can be used, for example. In addition, it is effective, when it can be used suitably the that additive agents, such as lubricant, an antiblocking agent, a spray for preventing static electricity, and an antifogger, make each effective operation provide by hope purpose and adds especially to an innermost layer and the outermost layer.

[0015]In this invention, the polyethylene system heat contraction nature co-extrusion film which carried out electron beam bridge construction with the dose of 3 – 7Mrad preferably is provided further one to 10 Mrad. Since heat-resistant improvement is not obtained as a dose is less than 1 Mrad, if 10Mrad is exceeded undesirably, since heat-sealing nature falls, it is not desirable. In order that heat resistance of the polyethylene system heat contraction nature co-extrusion film over which the bridge was constructed on such conditions may improve, the contraction tunnel temperature at the time of a shrink package can be set up highly, and a beautiful package result is obtained. Therefore, it is suitable when, carrying out the shrink package of the packed body of complicated form, such as a bottle of cosmetics, beautiful for example.

[0016]Next, the manufacturing method of the film of this invention is shown. Although the method of manufacturing the oriented film of this invention using the aforementioned resin can be performed by a publicly known method, it mentions the case of three-layer lamination annular film production extension as an example hereafter, and explains it concretely. First, aforementioned straight-chain-shape low density polyethylene (A) and cyclic olefin system resin (B) are comprised. So that it may become an intermediate layer about a mixed composition and may become an innermost layer and the outermost layer about straight-chain-shape low density polyethylene (C), Melt kneading is carried out by three sets of extrusion machines, respectively, without co-extruding and extending from a three-layer annular die to annular, quenching solidification is once carried out and a tube shape unstretched film is produced.

[0017]A tubular stretching device as the obtained tube shape unstretched film shown by drawing 1 is supplied, 10 ** of simultaneous biaxial orientation is made for below the temperature requirement in which advanced orientation is possible, for example, the melting point of intermediate layer resin, to start [below the melting point] by expansion extension with the application of gas pressure inside a tube at a temperature lower than 15 degrees preferably. draw magnification is not necessarily in every direction -- in every direction, in order to acquire outstanding physical properties, such as intensity and contraction, although I hope that it is not

the same — it is preferably suitable for any direction to extend to 3 or more times still more preferably 2.5 or more times more than twice. Annealing of the film taken out from the stretching device can be carried out by hope, and it can control the natural contraction under preservation with this annealing.

[0018]As a crosslinking method, after producing a tube shape unstretched film, it irradiates with an electron beam with the dose of 1 – 10Mrad from both sides of a tube with an electron beam irradiation device. Then, tube extension can be performed by the same method as the above, and the polyethylene system heat contraction nature co-extrusion film over which the bridge was constructed can be obtained.

[0019]

[Drawing 1]

[0020]

[Working example]Hereafter, although an working example explains this invention concretely, this invention is not limited to these working examples. Each physical-properties measurement shown in this example was based on the following methods.

** It measured by Hayes JIS-K6714.

** Gross (60 degrees)

It measured by JIS-Z8741.

** It measured by modulus-of-elasticity-in-tension JIS-K7127.

** It measured by impact strength JIS-P8134.

** With the automatic packer made from high-speed Packaging-machine-aptitude TOKIWA Industry (form PW-R2, pillow packaging machine), cup ramen noodles were packed at 150-piece the speed for /(a part for about 36-m/), and the type of packing was observed.

[0021] Working-example 1 density considers it as 0.920g/cm^3 , and a melt index makes 1.0g/straight-chain-shape low density polyethylene for 10 minutes an internal layer and an outer layer, 85 weight % of same straight-chain-shape low density polyethylene and glass transition point as an internal layer and an outer layer make an intermediate layer the mixed composition of 15 weight % of cyclic olefin copolymers (Mitsui petrochemical incorporated company make, APL6509) which are 80 **, Melt kneading was carried out at 170 ** – 240 ** by three sets of extrusion machines, respectively, the thickness ratio of each layer set up the extrusion outlet of each extrusion machine so that it might be set to internal-layer:intermediate-layer:outer layer =1:5:1, and it co-extruded downward from the three-layer annular die kept at 240 **. Sliding the outside surface of the cylindrical cooling mandrel in which, as for the inside, cooling water circulates through formed 3 lamination tube, by letting a tank pass, the outside was cooled and taken over and obtained the unstretched film (75 mm in diameter, and 320 micrometers in thickness). This tube shape unstretched film was led to the tubular biaxial-stretching equipment shown in drawing 1, it extended in all directions [4 times as many / each] at 90–110 **, and the polyethylene system heat contraction nature co-extrusion film about 20 micrometers thick was obtained. Subsequently, after processing this oriented film for 10 seconds by a 75 ** hot wind with tube annealing equipment, it cooled, folded up and rolled round to the room temperature. The stability under extension is good, and there is also neither up-and-down motion of an extending point nor rocking of an extension tube, and uneven extension states, such as necking, were not observed, either. It excels in transparency and glossiness and the obtained oriented film has a high modulus of elasticity in tension and impact strength, as shown in Table 1, and the package evaluation by a pillow packaging machine does not have a run trouble and a heat-sealing trouble, either, and it has good high-speed packaging machine aptitude.

[0022]an intermediate layer's mixture ratio in the working-example 2 working example 1 -- straight-chain-shape low-density-polyethylene: -- 55 weight % and cyclic olefin copolymer: -- it changed to 45weight %, and also the polyethylene system heat contraction nature co-extrusion film was produced by the same raw material formula and method as the working example 1. It excels in transparency and glossiness and the obtained oriented film has a high modulus of elasticity in tension and impact strength, as shown in Table 1.

A run trouble and a heat-sealing trouble do not have the package evaluation by a pillow packaging machine, either, and it has good high-speed packaging machine aptitude.

[0023]Working-example 3 density considers it as 0.920g/cm^3 , and a melt index makes

1.0g/straight-chain-shape low density polyethylene for 10 minutes an internal layer and an outer layer, In $0.916\text{g}/\text{cm}^3$ and a melt index, density makes an intermediate layer the mixed composition of 30 weight % of cyclic olefin copolymers (made by Mitsui petrochemical incorporated company) whose 70 weight % of straight-chain-shape low density polyethylene and glass transition point for 1.2g/10 minutes are 80 **, The polyethylene system heat contraction nature co-extrusion film was produced by the same method as the working example 1. It excels in transparency and glossiness and the obtained oriented film has a high modulus of elasticity in tension and impact strength, as shown in Table 1.

A run trouble and a heat-sealing trouble do not have the package evaluation by a pillow packaging machine, either, and it has good high-speed packaging machine aptitude.

[0024]Crosslinking treatment was performed for the unstretched film with a thickness of 320 micrometers obtained in working-example 4 working example 3 in dose 5Mrad using the electron beam irradiation device (made by the Nissin high voltage company). Subsequently, the polyethylene system heat contraction nature co-extrusion film was produced for this tube shape unstretched film by the same method as the working example 1. It excels in transparency and glossiness and the obtained oriented film has a high modulus of elasticity in tension and impact strength, as shown in Table 1.

A run trouble and a heat-sealing trouble do not have the package evaluation by a pillow packaging machine, either, and it has good high-speed packaging machine aptitude.

Even if it makes temperature setting of a contraction tunnel high for the improvement in heat-resistant by crosslinking treatment, it is hard to burn a film (the white blush mark or YABURE by melting), and a beautiful package result is obtained.

[0025]As shown in the comparative example 1 table 1, density considers it as $0.920\text{g}/\text{cm}^3$, and a melt index makes 1.0g/straight-chain-shape low density polyethylene for 10 minutes an internal layer and an outer layer, The same straight-chain-shape low density polyethylene as an internal layer and an outer layer: The polyethylene system heat contraction nature co-extrusion film was produced by the same method as the working example 1 by making 100 weight % into an intermediate layer. The obtained oriented film has the transparency, the glossiness, and impact strength which were excellent as shown in Table 1.

Although package speed had good packaging machine aptitude in a part (a part for about 12-m/) for 50-piece/, the package evaluation by a pillow packaging machine, When package speed was gathered to a part (a part for about 36-m/) for 150-piece/, since the modulus of elasticity in tension was low, the run trouble by meandering of a film and the heat-sealing trouble by gap of a cut pitch occurred frequently.

[0026]Comparative example 2 density considers it as $0.920\text{g}/\text{cm}^3$, and a melt index uses 1.0g/straight-chain-shape low density polyethylene for 10 minutes as a surface layer, 40 weight % of same straight-chain-shape low density polyethylene and glass transition point as a surface layer produced the heat contraction nature co-extrusion film by the same method as the working example 1 by making into an intermediate layer the mixed composition of 60 weight % of cyclic olefin copolymers (made by Mitsui petrochemical incorporated company) which are 80 **.

Although it had packaging machine aptitude also with a modulus of elasticity in tension high [the obtained oriented film] as shown in Table 1, and good package evaluation by a pillow packaging machine, it is inferior to transparency and glossiness, and impact strength is remarkably inferior.

[0027]

[Table 1]

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
原 料 処 方	表面層	樹脂組成	LLDPE	LLDPE	LLDPE	LLDPE	LLDPE	LLDPE
	中間層	樹脂組成	A:LLDPE B:(注)	A:LLDPE B:(注)	A:LLDPE B:(注)	A:LLDPE B:(注)	A:LLDPE B:(注)	A:LLDPE B:(注)
		混合比	A:B= 85:15	A:B= 55:45	A:B= 70:30	A:B= 70:30	A:B= 100:0	A:B= 40:60
ヘイズ (％)			3 . 2	4 . 1	3 . 5	3 . 4	3 . 0	5 . 2
グロス (％)			1 3 8	1 3 2	1 3 6	1 3 6	1 3 8	1 2 5
引張弾性率 (kg/cm ²)		MD	4 3 0 0	7 9 0 0	5 6 0 0	5 6 0 0	2 8 0 0	8 5 0 0
		TD	4 4 0 0	7 7 0 0	5 3 0 0	5 4 0 0	2 7 0 0	8 5 0 0
衝撃強度 (kg・cm)			7 . 9	6 . 3	7 . 3	7 . 5	8 . 0	4 . 7
高速包装機械適性			○	○	○	○	×	○

注：中間層 B の樹脂 … 環状オレフィン共重合体

[0028]

[Effect of the Invention][Effect of the Invention]. An innermost layer and the outermost layer compare with the conventional polyethylene system heat contraction nature film, and the book with which straight-chain-shape low-density-polyethylene system resin and an intermediate layer consist of straight-chain-shape low-density-polyethylene system resin and cyclic olefin system resin of a specific ratio is [the film of **] high *****.

It was ****(ing) and the package with a high-speed automatic packer was also excellent in high-speed packaging machine aptitude without a run trouble, the heat-sealing trouble by gap of a cut pitch, etc.

Since heat resistance improves, the film which carried out electron beam bridge construction is preferred when carrying out the shrink package of the complicated-shaped packed body beautiful especially.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is an outline sectional view of the tubular biaxial-stretching equipment used in the working example.

[Explanations of letters or numerals]

- 1 Unstretched film
- 2 Low-speed nip roll
- 3 High-speed nip roll
- 4 Remaining-heat machine
- 5 Main heater
- 6 Cooling air ring
- 7 Folding roll group

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-267679

(43) 公開日 平成8年(1996)10月15日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/32			B 3 2 B 27/32	E
B 2 9 C 47/06		9349-4F	B 2 9 C 47/06	
61/06		7639-4F	61/06	
// C 0 8 L 23/06	L C D		C 0 8 L 23/06	L C D
B 2 9 K 23:00				
審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-93180

(22) 出願日 平成7年(1995)3月28日

(71) 出願人 000142252

株式会社興人

東京都港区新橋1丁目1番1号

(72) 発明者 守田 修一

熊本県八代市横手町1226-2

(72) 発明者 磯崎 秀生

熊本県八代市横手新町7-18

(72) 発明者 堀田 文夫

熊本県八代市高植本町1460-1

(72) 発明者 末岡 孝治

熊本県八代市興国町1-3

(72) 発明者 大山 敏勝

熊本県八代市興国町1-3

(54) 【発明の名称】 ポリエチレン系熱収縮性共押出フィルム

(57) 【要約】

【目的】 耐衝撃性を有し、且つ高速包装に適した引張弾性率の高いポリエチレン系熱収縮性共押出フィルムを提供する。

【構成】 $d = 0.900 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ 、 $MI = 0.3 \sim 5.0 \text{ g/10分}$ の直鎖状低密度ポリエチレン(A) 50~90重量%とエチレンと環状オレフィンとの共重合体からなるエチレン-環状オレフィンランダム共重合体であり $T_g \geq 50^\circ\text{C}$ である環状オレフィン系樹脂(B) 10~50重量%からなる中間層と、 $d = 0.900 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ 、 $MI = 0.5 \sim 3.0 \text{ g/10分}$ の直鎖状低密度ポリエチレン(C)を主成分とする組成物からなる最内層及び最外層とからなる共押出フィルムを二軸延伸することにより、引張弾性率 4000 kg/cm^2 以上、衝撃強度 $6 \text{ kg} \cdot \text{cm}$ 以上のフィルムが得られる。更に線量 $1 \sim 10 \text{ Mrad}$ の電子線架橋を行うことで、耐熱性、包装仕上りの良好なものとなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 密度が $0.900 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ 、メルトインデックスが $0.3 \sim 5.0 \text{ g/10分}$ の直鎖状低密度ポリエチレン(A) $50 \sim 90$ 重量%と、エチレンと環状オレフィンとの共重合体からなるエチレン-環状オレフィンランダム共重合体であり、ガラス転移温度が 50°C 以上である環状オレフィン系樹脂(B) $10 \sim 50$ 重量%からなる層を含み、密度が $0.900 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ 、メルトインデックスが $0.5 \sim 3.0 \text{ g/10分}$ の直鎖状低密度ポリエチレン(C)を主成分とする組成物からなる層を最内層及び最外層とする、引張弾性率が 4000 kg/cm^2 以上である、ポリエチレン系熱収縮性共押出フィルム。

【請求項2】 請求項1記載のポリエチレン系熱収縮性共押出フィルムを、 $1 \sim 10 \text{ Mrad}$ の線量で電子線架橋したポリエチレン系熱収縮性共押出フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリエチレン系熱収縮性共押出フィルムに関し、より詳しくは、高速包装機械適性に優れたポリエチレン系熱収縮性共押出フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、熱収縮性包装材料としてポリ塩化ビニル系フィルム、ポリエチレン系フィルム、ポリプロピレン系フィルム等が知られているが、低価格、使用後の廃棄処理の容易さなどの点でポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系熱収縮性フィルムが好んで用いられている。中でも、ポリエチレン系熱収縮性フィルムは、耐衝撃性、ヒートシール強度が優れていること等の点で注目され、多くの分野での利用が期待されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ポリエチレン系熱収縮性フィルムを包装材料として自動包装機で包装する場合、包装スピードが比較的遅い場合は包装可能であるが、包装スピードが著しく高速化している近年では、従来発生しなかった走行トラブルやカットピッチのズレによるヒートシールトラブルが発生することがある。高速包装機械適性は、フィルムの腰の大小と関係付けられ、フィルムの腰は、そのフィルムの引張弾性率を指標として表される。高速包装時の走行トラブルやカットピッチのズレは、包装材料フィルムの腰が弱い、つまり包装材料フィルムの引張弾性率が低いために発生すると考えられる。したがって、ポリエチレン系熱収縮性フィルムの優れた耐衝撃性を有し、且つ高速包装に適した引張弾性率の高い包装材料の供給が求められている。

【0004】一方、特開平2-196832号及び特開平5-262899号公報には、環状オレフィン系樹脂を用いた熱収縮性フィルムが開示されている。しかし、

特開平2-196832号公報に記載されている熱収縮性フィルムは、高い弾性率を示すものの、耐衝撃性の点ではポリエチレン系熱収縮性フィルムに極めて劣るものであり、特開平5-262899号公報に記載されている熱収縮性フィルムは、環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度が 30°C 以下であるがために、高い引張弾性率は得られず、高速包装機械適性に劣るものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記の欠点を解消した熱収縮性フィルムを求めて鋭意検討した結果、本発明に到達したものである。即ち、本発明は、密度が $0.900 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ 、メルトインデックスが $0.3 \sim 5.0 \text{ g/10分}$ の直鎖状低密度ポリエチレン(A) $50 \sim 90$ 重量%と、エチレンと環状オレフィンとの共重合体からなるエチレン-環状オレフィンランダム共重合体であり、ガラス転移温度が 50°C 以上である環状オレフィン系樹脂(B) $10 \sim 50$ 重量%からなる層を含み、密度が $0.900 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ 、メルトインデックスが $0.5 \sim 3.0 \text{ g/10分}$ の直鎖状低密度ポリエチレン(C)を主成分とする組成物からなる層を最内層及び最外層とする、引張弾性率が 4000 kg/cm^2 以上である、ポリエチレン系熱収縮性共押出フィルム、及び該フィルムを、 $1 \sim 10 \text{ Mrad}$ の線量で電子線架橋したポリエチレン系熱収縮性共押出フィルムを提供するものである。

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に使用される直鎖状低密度ポリエチレン(A)は、 25°C における密度が $0.900 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ で、メルトインデックスが $0.3 \sim 5.0 \text{ g/10分}$ の特性値を有するものが用いられ、より好ましくは密度が $0.910 \sim 0.925 \text{ g/cm}^3$ 、メルトインデックスが $0.5 \sim 3.0 \text{ g/10分}$ の特性値を有するものが用いられる。密度が 0.900 g/cm^3 未満のものは、引張弾性率が低下するため好ましくなく、 0.930 g/cm^3 を越えると低温収縮性が不十分であるため好ましくない。また、メルトインデックスが 0.3 g/10分 未満のものは、溶融押出時のモーター負荷が増大するため好ましくなく、 5.0 g/10分 を越えると延伸工程での安定性が悪くなるため好ましくない。また、直鎖状低密度ポリエチレンのエチレンと共重合される α -オレフィンとしては、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1から成る群から選ばれた1種又は2種以上であることが好ましい。

【0007】本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂(B)は、エチレンと環状オレフィンとの共重合体からなるエチレン-環状オレフィンランダム共重合体であり、ガラス転移温度が 50°C 以上、好ましくは 70°C 以上であるものが用いられる。ガラス転移温度が 50°C 未満であると、高い引張弾性率が得られないため好ましく

ない。

【0008】本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂(B)は、通常、エチレンから誘導される構成単位を52~90モル%、好ましくは55~80モル%の量で、環状オレフィンから誘導される構成単位を10~48モル%、好ましくは20~45モル%の量で含有している、公知のものが使用できる。用いられる環状オレフィンとしては、例えば、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン誘導体、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン誘導体、ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,5}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン誘導体、オクタシクロ[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{1,8}.0^{2,17}]-5-ドコセン誘導体、ペンタシクロ[6.6.1.1^{2,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデセン誘導体、ヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体、トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン誘導体、トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン誘導体、ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,5}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロ[8.7.0.1.3.6.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,15}]-4-エイコセン誘導体、ノナシクロ[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{1,8}.0^{2,10}.0^{2,21}.0^{14,19}]-5-ペンタコセン誘導体、ペンタシクロ[8.4.0.1^{2,3}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-ヘキサデセン誘導体、ペンタシクロ[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,15}.0^{1,8}.0^{12,17}]-5-ヘンエイコセン誘導体、ノナシクロ[10.10.1.1^{5,8}.1^{14,21}.1^{15,19}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,22}.0^{15,20}]-5-ヘキサコセン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン誘導体、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物等を例示することができる。環状オレフィン系樹脂は、例えば、特開昭60-168708号公報、特開昭61-120816号公報、特開昭61-115912号公報、特開昭61-115916号公報、特開昭61-271308号公報、特開昭61-272216号公報、特開昭62-252406号公報、特開昭62-252407号公報などに記載されている方法で製造することができる。

【0009】本発明において中間層の一方の成分として用いられる直鎖状低密度ポリエチレン(A)の混合量は、50~90重量%、好ましくは55~85重量%、更に好ましくは60~80重量%であり、もう一方の成分として用いられる環状オレフィン系樹脂(B)の混合量は、50~10重量%、好ましくは45~15重量%、更に好ましくは40~20重量%である。直鎖状低密度ポリエチレン(A)の混合量が50重量%未満では、透明性、光沢性及び耐衝撃性が低下するため好ましくなく、90重量%を超えると引張弾性率が低下するため好ましくない。

【0010】また、中間層には本発明の目的に支障をき

たさない範囲で、他の樹脂、例えば高圧法ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、プロピレン-ブテン共重合体等を混合して使用することができる。

【0011】本発明において、中間層は必ずしも1層である必要はなく、必要に応じて2層以上にすること、例えば、ガスバリアー性を向上する目的で、ガスバリアー性の高い樹脂からなる層を、もう1層中間層とすることができる。中間層の厚みは全体の30%以上である必要があり、30%未満であると、目的とする高い引張弾性率が得られない。

【0012】本発明の最内層及び最外層に用いられる直鎖状低密度ポリエチレン(C)は、密度が0.900~0.930g/cm³、メルトインデックスが0.5~3.0g/10分特性値を有するものが用いられ、より好ましくは密度が0.910~0.925g/cm³、メルトインデックスが0.8~2.0g/10分特性値を有するものが用いられる。密度が0.900g/cm³未満のものは、スベリ性が低下するため好ましくなく、0.930g/cm³を超えると透明性及び光沢性が低下するため好ましくない。また、メルトインデックスが0.5g/10分未満のものは透明性及び光沢性が低下するため好ましくなく、3.0g/10分を超えるとヒートシール強度が低下するため好ましくない。なお、直鎖状低密度ポリエチレン(C)は、中間層に用いる直鎖状低密度ポリエチレン(A)と同一のものであっても構わない。

【0013】また、直鎖状低密度ポリエチレン(C)から成る最内層及び最外層の厚みは、それぞれ少なくとも1μm以上であり、更には2μm以上であることが好ましい。最内層及び最外層の厚みが1μm未満であると、透明性、光沢性およびヒートシール強度が低下するため好ましくない。

【0014】また、最内層及び最外層には本発明の目的に支障をきたさない範囲で、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-α-オレフィン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、アイオノマー、ポリブテン等が使用できる。その他、希望により滑剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、防曇剤等の添加剤が、それぞれの有効な作用を具備させる目的で適宜使用することができ、特に最内層及び最外層に添加した場合、有効である。

【0015】本発明では、更に、1~10Mrad、好ましくは3~7Mradの線量で電子線架橋したポリエチレン系熱収縮性共押出フィルムが提供される。線量が1Mrad未満であると、耐熱性の向上が得られないため好ましくなく、10Mradを超えると、ヒートシール性が低下するため好ましくない。このような条件で架橋されたポリエチレン系熱収縮性共押出フィルムは、耐熱性が向上するために、収縮包装時の収縮トンネル温度

を高く設定することができ、綺麗な包装仕上がりが得られる。従って、例えば、化粧品のボトル等、複雑な形状の包装体を美麗に収縮包装せしめる場合に好適である。

【0016】次に本発明のフィルムの製造方法を示す。前記の樹脂を用いて本発明の延伸フィルムを製造する方法は、公知の方法で行うことができるが、以下、3層積層環状製膜延伸の場合を例にあげ、具体的に説明する。まず、前記の直鎖状低密度ポリエチレン(A)と環状オレフィン系樹脂(B)から成る混合組成物を中間層、直鎖状低密度ポリエチレン(C)を最内層及び最外層とな

るように、3台の押出機によりそれぞれ熔融混練し、3層環状ダイより環状に共押出し、延伸することなく一旦急冷固化してチューブ状未延伸フィルムを作製する。【0017】得られたチューブ状未延伸フィルムを例えば図1で示すようなチューブラー延伸装置に供給し、高度の配向可能な温度範囲、例えば中間層樹脂の融点以下10℃、好ましくは融点以下15度よりも低い温度でチューブ内部にガス圧を適用して膨張延伸により同時二軸配向を起こさせる。延伸倍率は必ずしも縦横同一でなくともよいが、優れた強度、収縮率等の物性を得るためには縦横何れ方向にも2倍以上、好ましくは2.5倍以上、更に好ましくは3倍以上に延伸するのが好適である。延伸装置から取り出したフィルムは、希望によりアニーリングすることができ、このアニーリングにより保存中の自然収縮を抑制することができる。

【0018】架橋方法としては、チューブ状未延伸フィルムを作製したのち、電子線照射装置にて、チューブの両面から1~10Mradの線量で電子線を照射する。その後、上記と同様の方法にてチューブ延伸を行い、架橋されたポリエチレン系熱収縮性共押出フィルムを得ることができる。

【0019】

【図1】

【0020】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、本実施例の中で示した各物性測定は以下の方法によった。

①ヘイズ

JIS-K6714により測定した。

②グロス(60°)

JIS-Z8741により測定した。

③引張弾性率

JIS-K7127により測定した。

④衝撃強度

JIS-P8134により測定した。

⑤高速包装機械適性

トキワ工業(株)製自動包装機(型式PW-R2、ピロー包装機)にて、カップラーメンを150ヶ/分(約36m/分)のスピードで包装し、包装状態を観察した。

【0021】実施例1

密度が0.920g/cm³、メルトインデックスが1.0g/10分の直鎖状低密度ポリエチレンを内層及び外層とし、内層及び外層と同一の直鎖状低密度ポリエチレン85重量%とガラス転移点が80℃の環状オレフィン共重合体(三井石油化学株式会社製、APL6509)15重量%の混合組成物を中間層として、3台の押出機でそれぞれ170℃~240℃にて熔融混練し、各層の厚み比が、内層:中間層:外層=1:5:1になるように各押出機の押出量を設定し、240℃に保った3層環状ダイスより下向きに共押出した。形成された3層構成チューブを、内側は冷却水が循環している円筒状冷却マンドレルの外表面を摺動させながら、外側は水槽を通すことにより冷却して引き取り、直径75mm、厚さ320μmの未延伸フィルムを得た。このチューブ状未延伸フィルムを図1に示したチューブラー二軸延伸装置に導き、90~110℃で縦横それぞれ4倍に延伸し、厚みが約20μmのポリエチレン系熱収縮性共押出フィルムを得た。次いで、この延伸フィルムをチューブアニーリング装置にて75℃の熱風で10秒間処理した後、室温に冷却し、折り畳んで巻き取った。延伸中の安定性は良好で、延伸点の上下動や延伸チューブの揺動もなく、またネッキングなどの不均一延伸状態も観察されなかった。得られた延伸フィルムは表1に示すように透明性、光沢性に優れ、且つ、高い引張弾性率及び衝撃強度を有しており、ピロー包装機による包装評価でも、走行トラブル、ヒートシールトラブルも無く、良好な高速包装機械適性を有するものであった。

【0022】実施例2

実施例1における中間層の混合比を直鎖状低密度ポリエチレン:55重量%と環状オレフィン共重合体:45重量%に変更した他は、実施例1と同一の原料処方および方法にてポリエチレン系熱収縮性共押出フィルムを作製した。得られた延伸フィルムは、表1に示すように透明性、光沢性に優れ、且つ、高い引張弾性率及び衝撃強度を有しており、ピロー包装機による包装評価でも、走行トラブル、ヒートシールトラブルも無く、良好な高速包装機械適性を有するものであった。

【0023】実施例3

密度が0.920g/cm³、メルトインデックスが1.0g/10分の直鎖状低密度ポリエチレンを内層及び外層とし、密度が0.916g/cm³、メルトインデックスが1.2g/10分の直鎖状低密度ポリエチレン70重量%とガラス転移点が80℃の環状オレフィン共重合体(三井石油化学株式会社製)30重量%の混合組成物を中間層として、実施例1と同一の方法にてポリエチレン系熱収縮性共押出フィルムを作製した。得られた延伸フィルムは、表1に示すように透明性、光沢性に優れ、且つ、高い引張弾性率及び衝撃強度を有しており、ピロー包装機による包装評価でも、走行トラブル、

ヒートシールトラブルも無く、良好な高速包装機械適性を有するものであった。

【0024】実施例4

実施例3で得られた厚さ320 μ mの未延伸フィルムを電子線照射装置(日新ハイボルテージ社製)を用い、線量5Mradにて架橋処理を行った。次いで、このチューブ状未延伸フィルムを実施例1と同一の方法にて、ポリエチレン系熱収縮性共押出フィルムを作製した。得られた延伸フィルムは、表1に示すように透明性、光沢性に優れ、且つ、高い引張弾性率及び衝撃強度を有しており、ビロー包装機による包装評価でも、走行トラブル、ヒートシールトラブルも無く、良好な高速包装機械適性を有するものであった。また、架橋処理による耐熱性向上のため、収縮トンネルの温度設定を高くしても、フィルムがヤケド(溶融による白化あるいはヤブレ)しにくく、美しい包装仕上がりが得られるものであった。

【0025】比較例1

表1に示すように、密度が0.920g/cm³、メルトインデックスが1.0g/10分の直鎖状低密度ポリエチレンを内層及び外層とし、内層及び外層と同一の直鎖状低密度ポリエチレン:100重量%を中間層として、実施例1と同一の方法にてポリエチレン系熱収縮性共押出フィルムを作製した。得られた延伸フィルムは、

表1に示すように優れた透明性、光沢性、衝撃強度を有しており、ビロー包装機による包装評価でも、包装スピードが50ヶ/分(約12m/分)では、良好な包装機械適性を有するものであったが、包装スピードを150ヶ/分(約36m/分)まで上げると、引張弾性率が低いために、フィルムの蛇行による走行トラブルや、カットピッチのズレによるヒートシールトラブルが頻発した。

【0026】比較例2

- 10 密度が0.920g/cm³、メルトインデックスが1.0g/10分の直鎖状低密度ポリエチレンを表面層とし、表面層と同一の直鎖状低密度ポリエチレン40重量%とガラス転移点が80℃の環状オレフィン共重合体(三井石油化学株式会社製)60重量%の混合組成物を中間層として、実施例1と同一の方法にて熱収縮性共押出フィルムを作製した。得られた延伸フィルムは、表1に示すように引張弾性率が高く、ビロー包装機による包装評価でも良好な包装機械適性を有していたが、透明性、光沢性に劣り、且つ衝撃強度が著しく劣るものであった。

【0027】

【表1】

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
原 料 処 方	表面層	樹脂組成	LLDPE	LLDPE	LLDPE	LLDPE	LLDPE	LLDPE
	中間層	樹脂組成	A:LLDPE B:(注)	A:LLDPE B:(注)	A:LLDPE B:(注)	A:LLDPE B:(注)	A:LLDPE B:(注)	A:LLDPE B:(注)
		混合比	A:B= 85:15	A:B= 55:45	A:B= 70:30	A:B= 70:30	A:B= 100:0	A:B= 40:60
ヘイズ (％)			3.2	4.1	3.5	3.4	3.0	5.2
グロス (％)			138	132	136	136	138	125
引張弾性率 (kg/cm ²)		MD	4300	7900	5600	5600	2800	8500
		TD	4400	7700	5800	5400	2700	8500
衝撃強度 (kg・cm)			7.9	6.3	7.3	7.5	8.0	4.7
高速包装機械適性			○	○	○	○	×	○

注：中間層 B の樹脂 … 環状オレフィン共重合体

【0028】

【発明の効果】最内層及び最外層が直鎖状低密度ポリエチレン系樹脂、中間層が特定割合の直鎖状低密度ポリエチレン系樹脂及び環状オレフィン系樹脂からなる本発明のフィルムは、従来のポリエチレン系熱収縮性フィルムに比べ、高い引張弾性率を有しており、高速自動包装機での包装でも、走行トラブルやカットピッチのズレによるヒートシールトラブル等もない高速包装機械適性に優れた包装材料である。更に、電子線架橋したフィルムは、耐熱性が向上するため、特に複雑な形状の包装体を美麗に収縮包装する場合に好適である。

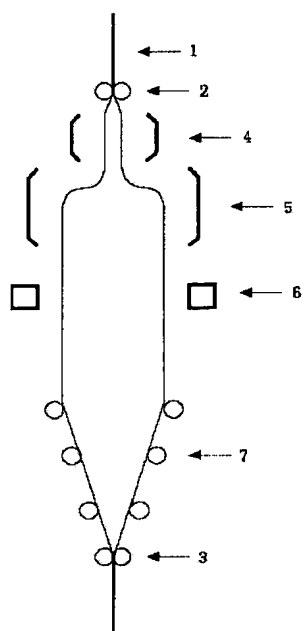
【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例で用いたチューブラー二軸延伸装置の概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 未延伸フィルム
- 2 低速ニップロール
- 3 高速ニップロール
- 4 余熱器
- 5 主熱器
- 6 冷却エアリング
- 7 折り畳みロール群

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

B 2 9 K 105:02

B 2 9 L 9:00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所